

001394912

WPI Acc No: 1975-44608W/ 197527

7-Amino-quinoline cpds. - for use as optical brighteners, dyes, colour formers in copying and in printing pastes

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2363459	A	19750626				197527 B

Priority Applications (No Type Date): DE 2363459 A 19731220

Abstract (Basic): DE 2363459 A

New 7-amino-quinoline cpds. (I) have the formula: (in which R1 and R2 are H, opt. Cl-, Br-, CN-, OH-, 1-4C alkoxy- or 1-4C carboxylic ester-substd. 1-6C alkyl or benzyl or R1 can be joined with R2 or with the 6-position of aromatic ring A to a 5- or 6-membered ring, opt. including a heteroatom; R3 is a CN, carboxylic ester or carbamide gp. or a N-heterocyclic gp. opt. quaternised at the N; R4 is OH or amino; the aromatic ring A and the heterocyclic gp. possible for R3 can be substd. by Cl, Br, OH, CN, Alkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, alkylthio, aryloxy or arylthio gps. with 1-8C, carboxyl, sulphonic ester or sulphonamide gps.). Cpd. (I) are useful as dyes, optical brighteners, colour formers for copying processes and for the prodn. of printing pastes.

Title Terms: AMINO; QUINOLINE; COMPOUND; OPTICAL; BRIGHTEN; DYE; COLOUR; FORMER; COPY; PRINT; PASTE

Derwent Class: A60; E23; F06; G05

International Patent Class (Additional): C07D-215/54; C07D-401/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-E03C; E24-A03; E25-E; E26; F03-B01; F03-F05; F03-F16; G02-A04; G05-D

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 03& 072 074 076 24& 250 273 305 306 360 364 366 42- 481 483 546
688 725

Chemical Fragment Codes (M4):

01 M121 M111 M122 M112 M123 M113 M124 M114 M125 M115 M126 M116 M129
M119 M132 M141 M142 M143 M144 M135 M136 M139 M149 M282 M283 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233 M240 M270 M281 M311
M312 M313 M314 M315 M332 M331 M334 M333 M321 M322 M323 M320 M280
M342 M340 M380 M370 M360 M391 M392 M393 C316 D621 D622 D599 D699
D711 D740 D750 E250 E400 E600 D040 F421 F423 F431 F433 F511 F521
F522 F570 F541 F610 F653 F710 F730 F020 F021 G100 G040 M533 M532
M531 G563 G599 K431 K432 K499 K350 K399 L140 L199 L721 L722 H121
H141 H181 H201 H202 H203 J111 J131 J112 J113 J132 J133 J311 H401
H441 H481 H442 H443 H444 H482 H483 H484 J521 J522 J211 J212 J271
J272 J273 H521 H592 H522 H523 H541 H594 H542 H543 H581 H598 H582
H583 H584 H589 H599 H602 H608 H609 H603 W030 H100 H102 H103 W003
M511 M512 M513 M520 Q338 Q317 Q318 M521 M522 W531 M530 M540 W541
W543 M541 M542 W001 W323 W336 W335 M710 Q613 Q332 M412 M902

Ring Index Numbers: 00088; 00096; 70099; 70013; 70033; 70221

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

C 07 D 401-04

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 D 215-54

DEUTSCHES



PATENTAMT



11

Offenlegungsschrift 23 63 459

21

Aktenzeichen: P 23 63 459.5

22

Anmeldetag: 20. 12. 73

23

Offenlegungstag: 26. 6. 75

31

Unionspriorität:

32 33 34

54

Bezeichnung: Neue fluoreszierende Chinolinverbindungen

71

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder: Grychtol, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6702 Bad Dürkheim

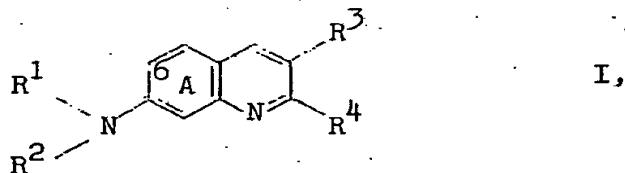
ORIGINAL INSPECTED

Unser Zeichen: O.Z. 30.275 E

6700 Ludwigshafen, den 17.12.1973

Neue fluoreszierende Chinolinverbindungen

Die Erfindung betrifft Chinolinverbindungen der Formel I



in der

R¹ und R² für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy mit ein bis vier C-Atomen oder eine Carbonestergruppe mit ein bis vier C-Atomen substituiertes Alkyl mit ein bis sechs C-Atomen oder Benzyl, wobei R¹ mit R² oder mit der Position 6 des aromatischen Ringes A zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring, gegebenenfalls unter Einschluß eines Heteroatoms, verbunden sein kann,

R³ für eine Cyan-, Carbonester- oder Carbonamidgruppe oder einen stickstoffhaltigen, gegebenenfalls am Stickstoff quaternisierten, heterocyclischen Rest,

R⁴ für Hydroxy oder Amino stehen und wobei sowohl der aromatische Ring A als auch der für R³ mögliche heterocyclische Rest als weitere Substituenten Chlor, Brom, Hydroxy, Cyan, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aryloxy-, Arylthiogruppen mit je ein bis acht C-Atomen je Kohlenwasserstoffrest, Carboxyl, Sulfonsäureester oder Sulfonamid tragen können.

Die Verbindungen der Formel I sind farblose bis rote Substanzen, die, insbesondere in organischen Lösungsmitteln, eine starke blaue bis grüne Fluoreszenz zeigen. Bei den farblosen bis schwach gelben heterocyclisch substituierten Vertretern dieser Verbindungsklasse ist der Farbton vom pH abhängig. Aufgrund dieser Eigenschaften können sie in einer Vielzahl technischer Bereiche, beispielsweise als optische Aufheller, Farbstoffe, Farbbildner für Kopierverfahren oder zur Herstellung von Druckpasten verwendet werden.

509826/1009

1147/73

- 2 -

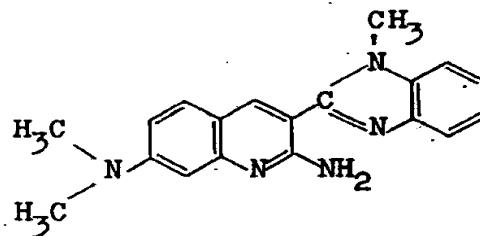
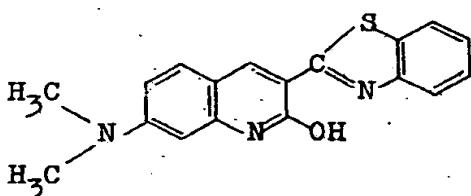
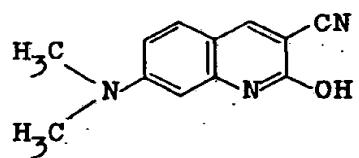
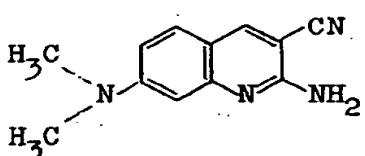
2363459

Bevorzugte Reste für R^1 und R^2 sind im einzelnen Methyl, Äthyl, n-Propyl, Cyclohexyl, Chloräthyl, Hydroxyäthyl, 2-Methoxyäthyl, Phenyl und Benzyl und unter diesen insbesondere Methyl und Äthyl. Für den Fall, daß R^1 und R^2 miteinander zu einem Ring verbunden sind, sind der Pyrrolidin-, der Piperidin- und der Morpholinring bevorzugt.

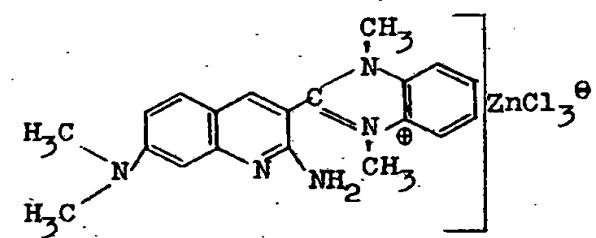
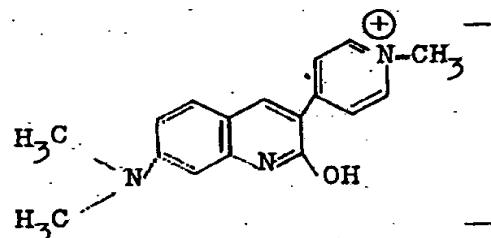
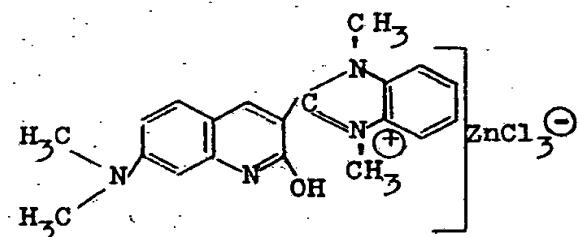
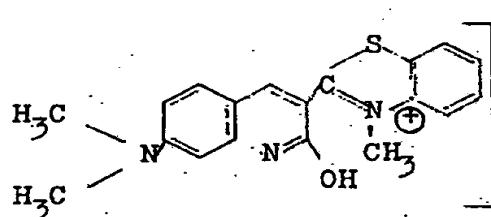
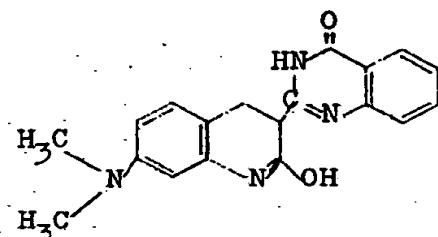
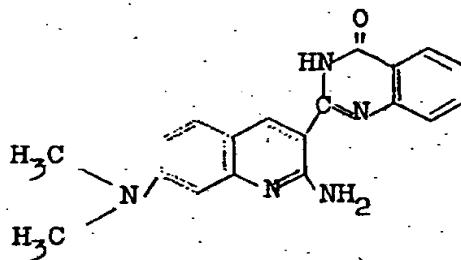
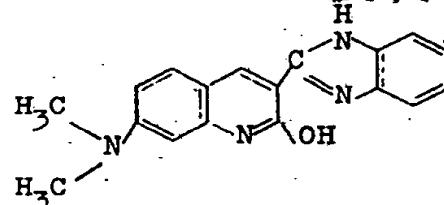
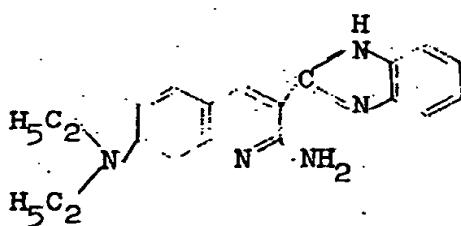
Unter den Resten für R^3 sind die Cyangruppe und die heterocyclischen Reste besonders bevorzugt. Als Carbonester- und Carbonamidgruppen kommen für R^3 im einzelnen beispielsweise in Betracht: Carbonsäuremethylester, Carbonsäureäthylester, Carbonsäure-i-butylester, Carbonsäure-n-hexylester, Carbonsäureamid, Carbonsäuremethylamid, Carbonsäureäthylamid, Carbonsäureanilid, Carbonsäure-p-toluidid.

Als heterocyclische Reste für R^3 sind beispielsweise zu nennen: Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Thiazol, Oxazol, 1,2,4-Triazol, 1,3,4-Thiadiazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Benzoxazol, Pyridin, Chinolin, Pyrimidin, Chinazolin und Chinoxalin. Zur Quaternarisierung des Stickstoffs im Rest R^3 kommen vor allem Alkyl mit ein bis vier C-Atomen und Benzyl in Betracht. Bevorzugte weitere Substituenten für den aromatischen Ring A sind im einzelnen Methyl, Äthyl, Methoxy, Äthoxy, Chlor und Brom.

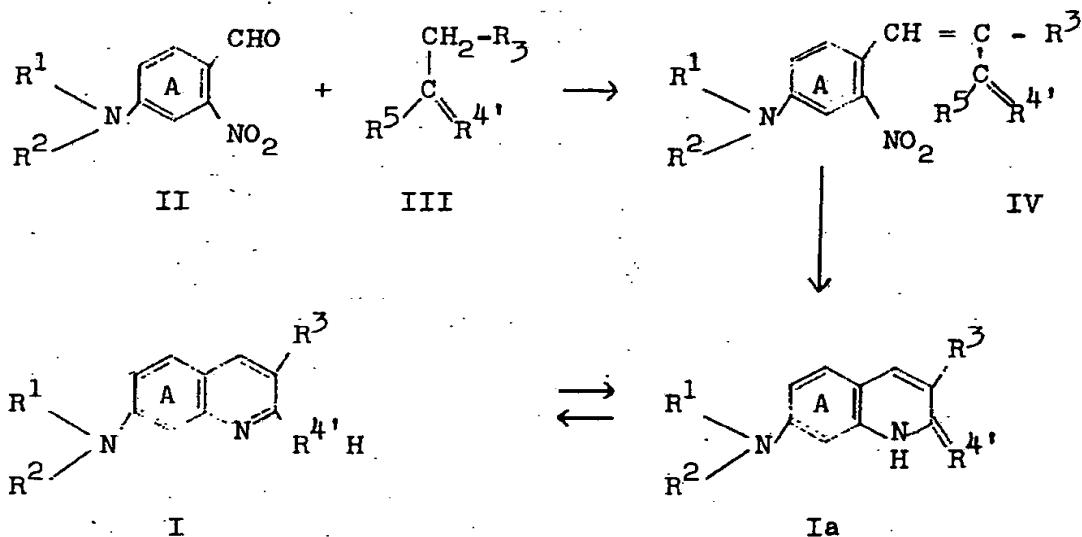
Von besonderer technischer Bedeutung sind die Verbindungen der Formeln



509826/1009



Die Chinolinverbindungen der Formel I können durch Umsetzung von o-Nitrobenzaldehyden der Formel II mit methylenaktiven Verbindungen der Formel III und Reduktion der Reaktionsprodukte hergestellt werden. Die Reaktion läuft über Verbindungen der Formel IV nach folgendem Schema ab:



Dabei bedeutet R^4 Sauerstoff oder eine NH-Gruppe,
 R^5 steht für NH_2 , OH oder O-Alkyl.
 R^4 und R^5 können auch zusammen für Stickstoff stehen.
 Die Formel Ia stellt die zuden Chinolinverbindungen der Formel I tautomeren Chinolonverbindungen dar.

Die Nitrobenzaldehyde der Formel II können aus den entsprechenden *m*-Nitrodialkylaminen gewonnen werden.

Als Aldehyde seien im einzelnen beispielsweise genannt:
 2-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd, 2-Nitro-4-diäthylamino-benzaldehyd, 2-Nitro-4-N-methyl-N- β -chloräthylamino-benzaldehyd, 2-Nitro-4-dimethylamino-benzal-p-toluidin und 2-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehydixim.

Als methylenaktive Verbindungen der Formel III kommen z.B. in Betracht: Malonsäuredinitril, Cyanacetamid, Malonsäurediäthylester und Cyanessigsäureäthylester. Methylenaktive Verbindungen, die zu Verbindungen der Formel I mit R^3 = heterocyclischem Rest führen, sind z.B. 2-Cyanmethylchinazolon-(4), 2-Cyanmethylbenzimidazol, 2-Cyanmethyl-1-methylbenzimidazol, Benzimidazolyl-2-essigsäureäthylester, Benzthiazolyl-2-essigsäureamid, 2-Cyanmethylbenzthiazol, 4-Pyridyl-thioacetmorpholid, 2-Cyanmethylpyridin, Benzimidazolyl-2-essigsäureäthylester, N-Methylbenzimidazolyl-2-essigsäuremethylester.

509826 / 1009 ORIGINAL INSPECTED

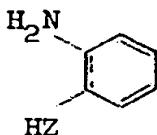
Die Knoevenagel-Kondensation der o-Nitrobenzaldehyd d r Formel II mit den methylenaktiven Verbindungen der Formel III zu den Verbindungen der Formel IV kann nach den in "Organic Reactions" (1942), 1, Seiten 210 bis 266 und (1967), 15, Seiten 204 bis 599 und in "Organikum" (1968), Seiten 444 bis 447 beschriebenen Methoden durchgeführt werden. Die erhaltenen, kristallinen, orange bis tief rot gefärbten Verbindungen der Formel IV lassen sich nach den in "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie" Band XI (1957), 1, Seiten 361 bis 490 beschriebenen Methoden reduzieren, wobei die entstehenden Amine sofort unter Ringschluß in die Chinolinverbindungen der Formel Ia übergehen.

Eine alternative Herstellungsweise für die Verbindungen der Formel I besteht darin, daß man die o-Nitrobenzaldehyde der Formel II oder Derivate von ihnen, bei denen die Aldehydfunktion geschützt ist - z.B. durch NOH, N-Alkyl oder N-Aryl - zunächst zu Aminobenzaldehyden reduziert und diese dann mit einer methylenaktiven Verbindung der Formel III unter gleichzeitigem Ringschluß zu den Verbindungen der Formel Ia kondensiert. Entsprechende Aminobenzaldehyde sind z.B. 2-Amino-4-dimethylamino-benzaldehyd, 2-Amino-4-diäthylaminobenzaldehyd, 2-Amino-4-diäthylamino-benzal-p-toluidin, 2-Amino-4-dimethylamino-benzal-n-butylamin.

Als Reduktionsmittel für diese Reaktion werden zweckmäßigerweise solche verwendet, die in neutralem bis alkalischem Bereich wirksam sind wie Eisen(II)-hydroxid, Natriumsulfid und Natriumdiethionit. Der Ringschluß mit der methylenaktiven Verbindung wird z.B. in der Schmelze der Komponenten oder unter Zusatz eines Verdünnungsmittels wie Essigsäure, entsprechende Alkohole, Äthylenglykol, Trichlorbenzol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen von 20 bis 250°C durchgeführt. Die gegebenenfalls eingeführte Schutzgruppe für die Aldehydfunktion wird während der Reaktion der o-Aminobenzaldehyde abgespalten.

Die Verbindungen der Formel I mit R³ in der Bedeutung eines stickstoffhaltigen heterocyclischen Restes lassen sich auch aus den Verbindungen der Formel I mit R³ in der Bedeutung von Cyan, Car-

bonester oder Carbonamid durch Umsetzung mit in ortho-Stellung substituierten aromatischen Aminen der Formel



gewinnen. Dabei kommen als orthoständige Substituenten HZ z.B. die folgenden Gruppen in Betracht: OH, SH, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, CONH₂, CONH-Alkyl. Geeignete o-substituierte aromatische Amine sind im einzelnen z.B. o-Phenyldiamin, N-Methyl-o-phenyldiamin, o-Aminothiophenol, o-Aminophenol, 4-Methyl-o-phenyldiamin, 4-Methoxy-o-phenyldiamin, 4-Chlor-o-phenyldiamin, 4,5-Dimethyl-o-phenyldiamin, Anthranilamid, o-Amino-benzoësäure-N-methylamid.

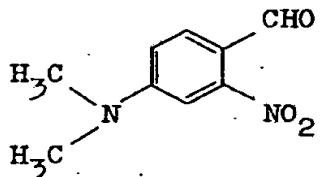
Besonders vorteilhaft werden die Komponenten bei Temperaturen von über 100°C in der Schmelze in Substanz oder in Gegenwart eines entsprechend hochsiedenden inerten Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz von geeigneten Katalysatoren, wie Borsäure, oder auch in einer Phosphorsäure- oder Polyphosphorsäureschmelze umgesetzt.

Die Chinolinverbindungen der Formel I mit R³ in der Bedeutung eines stickstoffhaltigen, heterocyclischen Restes können in an sich bekannter Weise durch Alkylierung z.B. mit Estern niederer aliphatischer oder araliphatischer Alkohole mit starken Säuren, wie Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, p-Toluolsulfonsäuremethylester, Methyljodid, Benzylchlorid, in die quartären, löslichen Farbsalzen überführt werden, wobei man zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 160°C und gegebenenfalls in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel arbeitet. Alternativ kann man zur Herstellung dieser quartären Salze in an sich bekannter Weise (vgl. DT-OS 2 142 411) auch zunächst die heterocyclische substituierte methylenaktive Komponente alkylieren und dann mit einem Amino-benzaldehyd, z.B. einem der vorstehend genannten, kondensieren.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird die Herstellung der

erfindungsgemäßen Chinolinverbindungen im einzelnen noch näher erläutert. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht. Raumteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie das Liter zum Kilogramm.

Beispiel 1



2-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd

Zu einer Lösung aus 498 Teilen m-Nitrodimethylanilin in 1800 Raumteilen Dimethylformamid werden bei Raumtemperatur 720 Teile Phosphoroxychlorid getropft. Danach wird innerhalb einer Stunde auf 75 bis 80°C erhitzt und bei dieser Temperatur 6 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Eiswasser gegossen und mit Natriumacetatlösung abgestumpft. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 385 Teile Aldehyd in Form langer gelboranger Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 116°C.

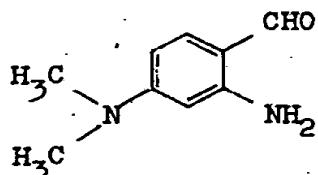
Analyse: C₉H₁₀N₂O₃

Ber.: C 55,66 H 5,19 N 14,43

Gef.: 56,0 5,3 14,9

Die Struktur wird weiterhin durch IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

Beispiel 2



2-Amino-4-dimethylamino-benzaldehyd

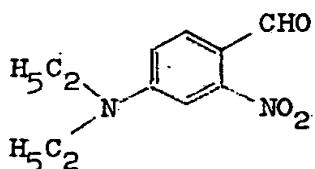
9,7 Teile des Nitroaldehyds aus Beispiel 1 werden in heißem 50 %-igen Äthanol gelöst und zu einer siedenden Lösung von 100 Teilen Eisen-II-sulfatheptahydrat in 500 Raumteilen Wasser gegossen. Danach wird 1 Minute gekocht. Unter gutem Rühren werden nun 130 Raumteile konz. Ammoniak in 10 Raumteileportionen im Abstand von 30 bis 40 Sekunden zugegeben. Es wird weitere 10 Minuten am Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Der Filterrückstand wird mit 500 Raumteilen heißes Wasser gewaschen. Der aus dem erkalteten Filtrat kristallisierende Aldehyd wird abgesaugt, getrocknet und aus Methylcyclohexan umkristallisiert. Ausbeute 6 Teile farblose Blättchen, Schmelzpunkt 83 bis 85°C.

Analyse: C₉H₁₂N₂O

Ber.: C 65,83 H 7,37 O 9,74 N 17,06

Gef.: 66,0 7,5 9,9 17,0

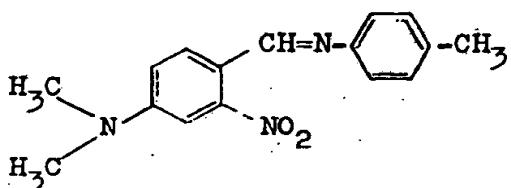
Beispiel 3



2-Nitro-4-diethylaminobenzaldehyd

In eine Mischung aus 48 Teilen Phosphoroxichlorid in 120 Teilen Dimethylformamid werden 38 Teile m-Nitro-diethylanilin einge- tragen. Nach 6-stündigem Rühren bei 60°C wird in Eiswasser ge- gossen, abgestumpft, und der ausgefallene Niederschlag wird ab- gesaugt, gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 12 Teile 2-Nitro-4-diethylaminobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 75 bis 77°C.

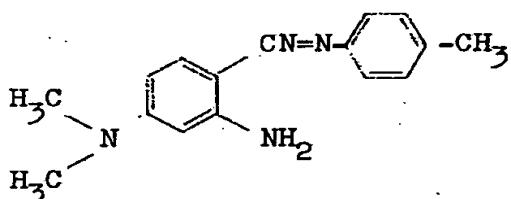
Beispiel 4



2-Nitro-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin

194 Teile des Aldehyds aus Beispiel 1 werden in Äthanol heiß gelöst und nach Zugabe von 115 Teilen p-Toluidin und 5 Tropfen konz. Salzsäure eine Stunde gekocht. Das nach dem Erkalten auskristallisierende rote Azomethin wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 255 Teile, Schmelzpunkt 114 bis 116°C. Analog erhält man aus dem Aldehyd des Beispiels 3 die Schiffsche Base, die bei 65 bis 66°C schmilzt, in 86 %-iger Ausbeute.

Beispiel 5



2-Amino-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin

28 Teile des Nitroazins aus Beispiel 4 werden in 400 Raumteilen siedendem Äthanol gelöst und mit einer heißen Mischung aus 46 Teilen Natriumsulfid in 46 Raumteilen Wasser/Äthanol 1 : 1 versetzt. Nach kurzer Zeit hellt sich die rote Lösung auf und gelbe Kristalle fallen aus, die abgesaugt und mit Wasser und Äthanol gewaschen werden. Man erhält 12 Teile schwach gelbe Nadelchen, die bei 167 bis 168°C schmelzen.

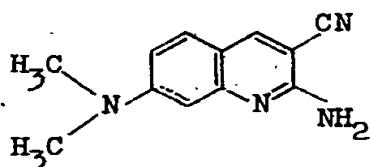
Analyse: C₁₆H₁₉N₃

Ber.: C 75,85 H 7,56 N 16,59

Gef.: 75,7 7,9 16,6

Analog erhält man aus 2-Nitro-4-diäthylaminobenzal-p-toluidin das Amin vom Schmelzpunkt 124 bis 127°C in 40 %-iger Ausbeute.

Beispiel 6



2-Amino-3-cyan-7-dimethylaminochinolin

12,6 Teile 2-Amino-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin werden in 250 Raumteilen Äthanol heiß gelöst, mit 7 Teilen Malodinitril und mit 10 Teilen Eisessig und 1 Teil Piperidin versetzt. Es wird solange gekocht, bis die Lösung rein gelb ist, danach abgekühlt und abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser verrieben und aus Äthylenglykolmonomethyläther umkristallisiert. Ausbeute 4,5 Teile schwach gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 241 bis 243°C.

Analyse: C₁₂H₁₂N₄

Ber.: C 67,9 H 5,7 N 26,4

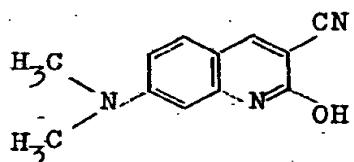
Gef.: 67,9 5,6 26,6

Zu derselben Verbindung gelangt man, wenn man 2-Nitro-4-dimethylamino-3-cyanimtsäurenitril (Schmelzpunkt 149°C, aus dem Aldehyd des Beispiels 1 und Malodinitril in Äthanol unter Piperidinacetatkatalyse in 82 %-iger Ausbeute hergestellt) mit Eisen in Eisessig reduktiv cyclisiert.

Ebenfalls wird die obige Verbindung aus dem Aminoaldehyd des Beispiels 2 durch Kondensation mit Malodinitril in Eisessig hergestellt, Schmelzpunkt 238°C.

Die verdünnte farblose Lösung der Substanz fluoresziert intensiv blau am Tageslicht und hellt Synthesefasern optisch auf.

Beispiel 7

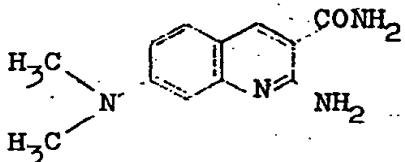


3-Cyan-7-dimethylaminochinolon-(2)

13 Teile 2-Amino-4-dimethylaminobenzal-p-toluidin werden mit 50 Raumteilen Cyanessigsäureäthylester 3 Stunden bei 160°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Äthanol verdünnt und abgesaugt. Es werden 10 Teile schwach gelber Kristalle vom Schmelzpunkt 328 bis 334°C erhalten. Die Struktur des Nitrils wird durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum bestätigt.

Die Substanz hellt Synthesefasern optisch auf.

Beispiel 8

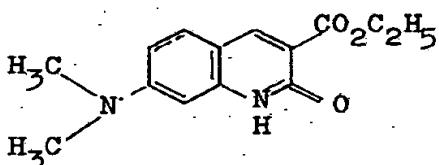


2-Amino-7-dimethylaminochinolin-3-carbonsäureamid

4,2 Teile Cyanacetamid und 12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden in Eisessig gelöst und 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ammoniakwasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 2 Teile, Schmelzpunkt 260 bis 261°C.

Die Verbindung eignet sich zum Aufhellen von Synthesefasern.

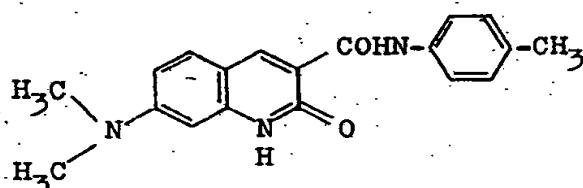
Beispiel 9



3-Carboäthoxy-7-dimethylaminochinolon-(2)

12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden in 50 Teile siedenden Malonsäurediäthylester eingetragen, 8 Stunden am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit Äthanol verdünnt und abgesaugt. Man erhält 7,5 Teile des obigen Esters vom Schmelzpunkt 238 bis 240°C. Die Substanz löst sich in Dioxan mit starker blauer Fluoreszenz und hellt synthetische Fasermaterialien auf.

Beispiel 10



ORIGINAL INSPECTED

12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden mit 8 Teilen Malonsäurediäthylester und 5 Tropfen Piperidin 6 Stunden bei 150°C belassen. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid werden 3 Teile farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 350°C erhalten.

Analyse: C₁₉H₁₉N₃O₂

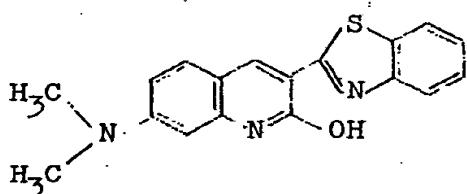
Ber.: C 71,01 H 5,96 O 9,96 N 13,08

Gef.: 70,8 5,7 10,2 13,3

Äquivalenzgewicht durch Perchlorsäuretitration

Ber. 321, Gef. 319

Beispiel 11



7-Dimethylamino-3/benzthiazolyl-(2)/7-chinolon-(2)

55 Teile α -(Benzthiazolyl-2')-S-(2'-nitro-4'-dimethylaminophenyl)-acrylamid werden in 500 Raumteilen halbkonzentrierter Salzsäure bei 90°C unter Rühren mit 70 Teilen Zinkstaub in 2 Stunden portionsweise versetzt. Das ausgefallene schwerlösliche Zinkdoppelsalz wird zusammen mit nicht verbrauchtem Zink bei 60°C abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. Anschließend wird in Dimethylformamid heiß gelöst, filtriert, mit Ammoniak alkalisch gestellt und abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid werden lange gelbe Nadeln erhalten, die bei 348 bis 349°C schmelzen.

Analyse: Ber. N 13,08 S 9,96

Gef. 13,1 9,9

Die Verbindung färbt Synthesefasern brillant gelb an. Das eingesetzte Acrylsäureamid wird folgendermaßen hergestellt:

97 Teile 2-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd werden mit 96 Teilen Benzthiazolyl-2-essigsäureamid in Äthanol gelöst und mit 15 Teilen Eisessig und 9 Teilen Piperidin versetzt. Nach 1-stündigem

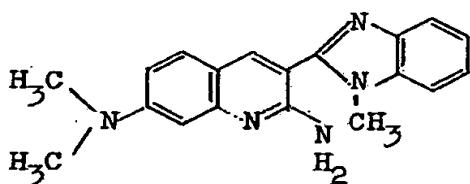
Kochen wird in der Kälte abg saugt.

2363459

Ausbeute 113 Teile, Schmelzpunkt 149 bis 152°C.

Zu dem selben Fluoreszenzfarbstoff gelangt man auf folgendem Wege:
9 Teile des Nitrils aus Beispiel 7 werden mit 7 Teilen o-Amino-thiophenol in 100 Teilen Polyphosphorsäure 6 Stunden bei 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 100°C werden 300 Teile Wasser zugeropft und mit Ammoniak auf pH 8 gestellt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 10 Teile. Die Identität mit der obigen Verbindung wurde durch Dünnschichtchromatogramme und Schmelzpunkt festgestellt.

Beispiel 12



2-Amino-3-(1'-methylbenzimidazolyl)-(2')-7-dimethylaminochinolin

34 Teile α -(1'-Methylbenzimidazolyl-2')-8-(2'-nitro-4'-dimethylaminophenyl)-acrylsäurenitril werden, in Dimethylformamid gelöst, bei 60°C in Gegenwart von Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Der Hydrieransatz wird mit 2n-Salzsäure versetzt, filtriert und mit wässriger Natriumacetat-Lösung auf pH 3 bis 4 gebracht. Dabei kristallisiert die obige Verbindung als gelbes Hydrochlorid aus (Schmelzpunkt 223 bis 229°C, Ausbeute 21 Teile). Dieses Salz färbt Polyacrylnitril in leuchtend gelben Tönen an. Wird die wässrige Lösung des Hydrochlorids mit Ammoniak schwach alkalisch gestellt, so fällt die Base aus, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylenglykolmonomethyläther bei 247 bis 251°C schmilzt.

Analyse: $C_{19}H_{19}N_5$

Ber.: C 71,9 H 6,03 N 22,07

Gef.: 71,6 6,2 22,2

ORIGINAL INSPECTED

509826 / 1009

23 63459

Die Verbindung löst sich in Alkohol farblos mit starker blauer Fluoreszenz. Sie eignet sich zum optischen Aufhellen von Synthesefasern. In gelben grün fluoreszierenden Tönen färbt eine Lösung der Substanz in Essigsäure Textilfasern aus Polyacrylnitril an.

Wird die Lösung des Chinolinderivates in Toluol in Mikrokapseln eingeschlossen und auf die Oberfläche von Papier als Beschichtung aufgebracht, so erhält man beim Beschriften auf einer sauren Nehmerseite eine gelbe Färbung. Das oben eingesetzte Acrylnitril-derivat wurde folgendermaßen hergestellt.

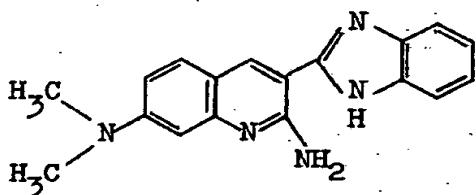
58 Teile 2-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyd werden in Äthanol heiß gelöst, mit 51 Teilen 1-Methyl-2-cyanmethylbenzimidazol und 5 Teilen Piperidin versetzt. Nach 2-stündigem Kochen kristallisieren nach dem Abkühlen 95 Teile rote Nadeln, die bei 192°C schmelzen.

Analyse: C₁₉H₁₇N₅O₂

Ber.: C 65,7 H 4,93 O 9,21 N 20,16

Gef.: 65,8 5,0 9,6 20,1

Beispiel 13



12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden in Eisessig bei Raumtemperatur gelöst und mit 7,9 Teilen 2-Cyanmethylbenzimidazol versetzt. Aus der anfangs roten Lösung scheidet sich nach dem Rühren über Nacht ein gelber Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Ammoniakwasser gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Dimethylformamid werden 13 Teile gelblicher Kristalle erhalten, die bei 326 bis 330°C schmelzen.

Die Substanz färbt Polyacrylnitril aus saurem Bad in leuchtend gelben Farbtönen.

509826/1009

2363459

Die Chinolinverbindung kann auch nach folgendem Verfahren hergestellt werden:

44 Teile Natriumdithionit werden in Wasser bei 50°C gelöst und zu einer 100°C heißen Lösung von 16 Teilen α -(Benzimidazolyl-2')- β -(2'-nitro-4'-dimethylaminophenyl)-acrylnitril in Dimethylformamid getropft. Anschließend wird 3 Stunden bei 100°C gerührt, mit 200 Raumteilen 2n-Schwefelsäure versetzt und 1 Stunde bei 60°C gerührt. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak schwach alkalisch gestellt und abgesaugt.

Ausbeute 6 Teile, Schmelzpunkt 330 bis 332°C.

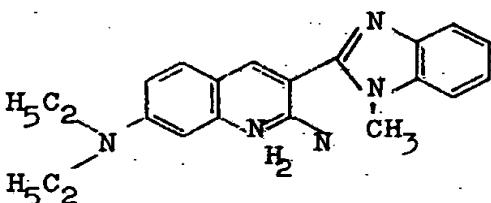
Analyse: C₁₈H₁₇N₅

Ber.: C 71,26 H 5,6 N 23,09

Gef.: 70,6 5,6 23,0

Das benötigte Acrylnitrilderivat wurde analog Beispiel 12 in Äthylenglycolmonomethyläther hergestellt. Schmelzpunkt 269 bis 271°C, N ber. 21,02, N gef. 21,2

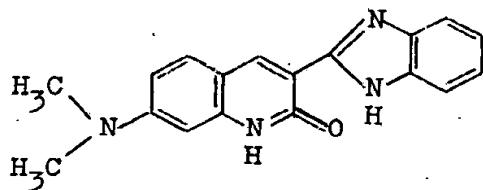
Beispiel 14



2-Amino-3-(1-methylbenzimidazolyl-(2')-7-diethylamino-7-oxo-7-azabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)acrylonitrile

14 Teile 2-Amino-4-diethylaminobenzal-p-toluidin werden analog Beispiel 13 mit 8,5 Teilen 1-Methyl-2-cyanmethylenbenzimidazol in Eisessig umgesetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol werden 4 Teile vom Schmelzpunkt 195 bis 198°C erhalten. In Essigsäure gelöst, färbt die Substanz Polyacrylnitril in leuchtend gelben Tönen.

Beispiel 15



3/[Benzimidazolyl-2]-7-dimethylamino-chinolon-(2)

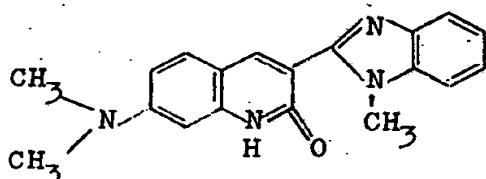
12,6 Teile des Azomethins aus Beispiel 5 werden mit 10,2 Teilen Benzimidazolyl-2-essigsäureäthylester vorsichtig verschmolzen. Die schnell erstarrende Schmelze wird aus Dimethylformamid umkristallisiert, wobei lange, schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt über 350°C erhalten werden.

Analyse: C₁₈H₁₆N₄O

Ber.: C 71,03 H 5,3 O 5,26 N 18,41
 Gef.: 71,1 5,1 5,6 18,5

Die Substanz fluoresziert in verdünnter Lösung intensiv blau am Tageslicht. Sie färbt Polyacrylnitril aus saurem Bad brillant gelb an.

Beispiel 16



3/[1-Methylbenzimidazolyl-2]-7-dimethylamino-chinolon-(2)

25 Teile des Azomethins aus Beispiel 5 werden mit 12 Teilen 1-Methylbenzimidazolyl-2-essigsäureäthylester in 50 Raumteilen N-Methylpyrrolidon bis zur vollständigen Umsetzung gekocht. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 23 Teile der obigen Verbindung, die bei 305 bis 307°C schmilzt.

509826/1009

ORIGINAL INSPECTED

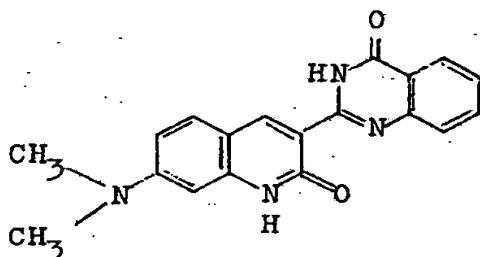
Die Substanz hellt Synthesefasern optisch auf.

Analyse: $C_{19}H_{18}N_4O$

Ber.: C 71,67 H 5,70 N 17,60

Gef.: 71,7 6,0 17,6

Beispiel 17



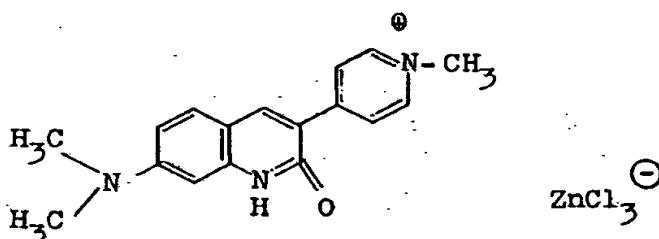
12,6 Teile des Azins aus Beispiel 5 werden mit 13,9 Teilen Chinazolinon-(4)-2-essigsäureäthylester in 20 Raumteilen N-Methylpyrrolidon 10 Minuten am Rückfluß gekocht und wie in Beispiel 16 aufgearbeitet. Man erhält 14 g gelbe Kristalle, die über 300°C schmelzen.

Analyse: $C_{19}H_{16}N_4O_2$

Ber.: C 68,66 H 4,85 N 16,86

Gef.: 68,9 5,2 17,0

Beispiel 18



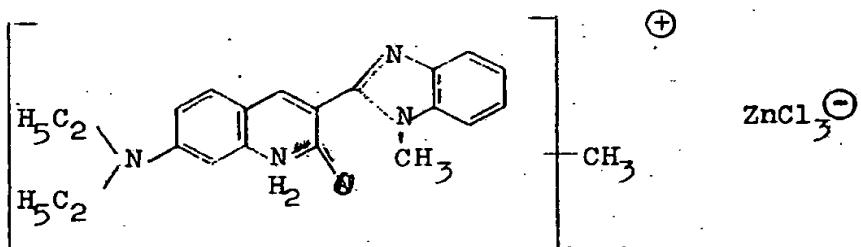
11 Teile 4-Pyridylthioacetmorpholid werden in 40 Teilen i-Propanol gelöst, dann mit 4,1 Teilen wasserfreiem Natriumacetat und 19 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Nach Zugabe von 4,1 Teilen 2-Amino-4-dimethylaminobenzaldehyd wird 2 Stunden am Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit Wasser verdünnt. Mit Natriumac tatlösung wird ein pH von 4,5 ingestellt und der Farbstoff mit

509826 / 1009

einer Natriumchlorid-Zinkchlorid-Lösung gefällt. Nach dem Trocknen bei 40°C im Vakuumtrockenschrank werden 9 T 1le vom Schmelzpunkt 297 bis 303°C isoliert.

Die neue Verbindung färbt Polyacrylnitril in brillanten rot-stichig gelben Farbtönen.

Beispiel 19

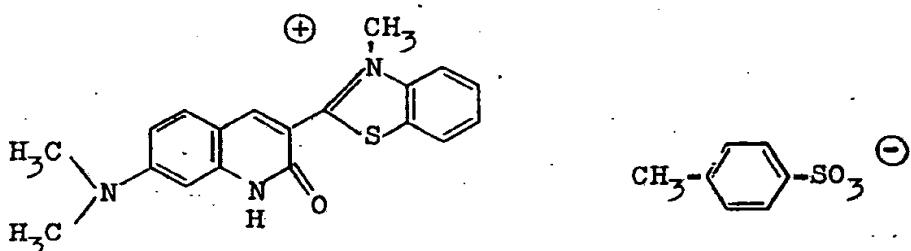


4 Teile der Verbindung aus Beispiel 14 werden in Benzol unter Erwärmen gelöst, mit 4 Teilen Dimethylsulfat versetzt und 5 Minuten bei 90°C gerührt. Der nach dem Abkühlen ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst, mit Kohle filtriert und mit Natriumchlorid-Zinkchlorid-Lösung gefällt.

Ausbeute 5 Teile, Schmelzpunkt 235 bis 240°C.

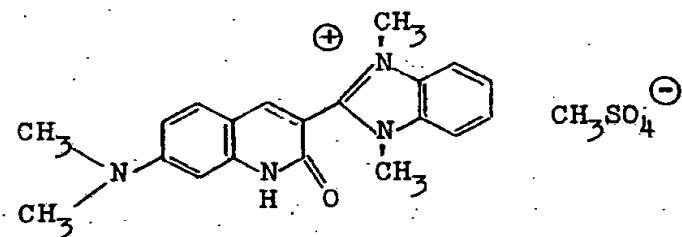
Die Substanz färbt Polyacrylnitril in brillanten gelben Farbtönen an.

Beispiel 20



5 Teile des Chinolonderivates aus Beispiel 11 werden mit 30 Teilen p-Toluolsulfonsäuremethylester 1 Stunde bei 140 bis 150°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit Benzol verdünnt und abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird aus Wasser umkristallisiert. Man erhält dunkelrote Kristalle, die bei 258 bis 262°C schmelzen und Polyacrylnitril in brillanten orangen Farbton färben.

Beispiel 21



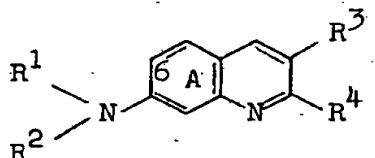
8 Teile des Chinolons aus Beispiel 16 werden in 20 Raumteilen Dimethylformamid bei 80°C mit 10 Teilen Dimethylsulfat versetzt. Nach vorübergehender Lösung fällt das Farbsalz beim Abkühlen aus. Man saugt ab und wäscht mit wenig Aceton. Ausbeute 9 Teile gelbe Kristalle, Schmelzpunkt 311 bis 313°C. Die Verbindung färbt Polyacrylnitril brillant gelb an.

ORIGINAL INSPECTED

509826 / 1009

Patentansprüche

1) Chinolinverbindungen der Formel



in der

R¹ und R² für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, Alkoxy mit ein bis vier C-Atomen oder eine Carbonestergruppe mit ein bis vier C-Atomen substituiertes Alkyl mit ein bis sechs C-Atomen oder Benzyl, wobei R¹ mit R² oder mit der Position 6 des aromatischen Ringes A zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring, gegebenenfalls unter Einschluß eines Heteroatoms, verbunden sein kann,

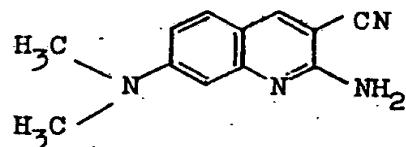
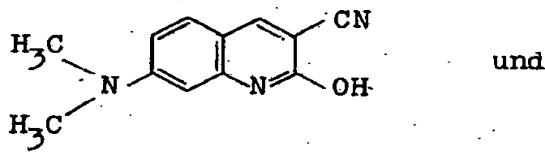
R³ für eine Cyan-, Carbonester- oder Carbonamidgruppe, oder einen stickstoffhaltigen, gegebenenfalls am Stickstoff quaternisierten, heterocyclischen Rest,

R⁴ für Hydroxy oder Amino stehen und wobei sowohl der aromatische Ring A als auch der für R³ mögliche heterocyclische Rest als weitere Substituenten Chlor, Brom, Hydroxy, Cyan, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Aryloxy-, Arylthiogruppen mit je ein bis acht C-Atomen je Kohlenwasserstoffrest, Carboxyl, Sulfonsäureester oder Sulfonamid tragen können.

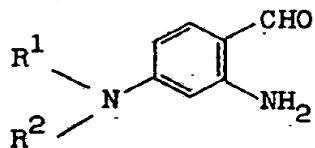
2. Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² für Methyl und Äthyl stehen.
3. Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R³ für Cyan steht.
4. Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß R³ für einen Pyrrol-, Pyrazol-, Imidazol-, Thiazol-, Oxazol-, 1,2,4-Triazol-, 1,3,4-Thiadiazol-, Benzimidazol-, Benzthiazol-, Benzoxazol-, Pyridin-, Chinolin-, Pyrimidin-, Chinazolin- oder Chinoxalinrest steht.

5. Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R^3 an einem Stickstoff durch Alkyl mit ein bis vier C-Atomen oder Benzyl quaternisiert ist.

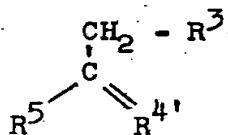
6. Die Verbindungen der Formeln



7. Verfahren zur Herstellung von Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel

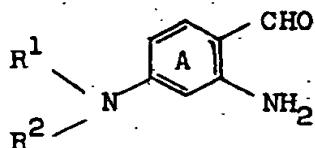


mit Verbindungen der Formel

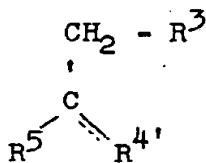


in der R^4 für Sauerstoff oder eine NH-Gruppe, R^5 für Amino-Hydroxy oder O-Alkyl und R^4 und R^5 zusammen gegebenenfalls für Stickstoff stehen,
unter Reduktion und Ringschluß miteinander kondensiert und die Reaktionsprodukte gegebenenfalls am Stickstoff quaternisiert.

8. Verfahren zur Herstellung von Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel

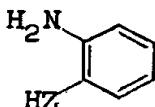


mit Verbindungen der Formel



unter Ringschluß kondensiert und die Reaktionsprodukte gegebenenfalls am Stickstoff quaternisiert.

9. Verfahren zur Herstellung von Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen R^3 die Bedeutung eines stickstoffhaltigen heterocyclischen Restes hat, dadurch gekennzeichnet, daß man Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen R^3 für Cyan, Carbonester, Carbonamid steht, mit Verbindungen der Formel



umsetzt, wobei

Z für O, S, NH, N-Alkyl, N-Aryl, CONH oder CON-Alkyl steht, und die Reaktionsprodukte gegebenenfalls am Stickstoff quaternisiert.

10. Verwendung von Chinolinverbindungen gemäß Anspruch 1 als Farbstoffe, optische Aufheller, Farbbildner für Kopierverfahren und zur Herstellung von Druckpasten.

BASF Aktiengesellschaft

509826/1009

THIS PAGE BLANK (USPTO)